

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110054

(43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int.Cl. C08J 9/06
 C08F210/16
 C08L 23/08
 // B60R 13/06
 (C08F210/16
 C08F236:22)

(21)Application number : 08-
 264623

(71)Applicant : MITSUI
 PETROCHEM IND
 LTD

(22)Date of filing :

04.10.1996 (72)Inventor : KAWASAKI
 MASAOKI
 NAKAHAMA
 HIDENARI
 KANDA HIROSHI
 TOJO TETSUO

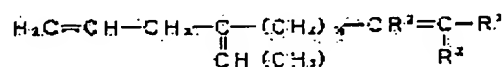
(54) COMPOSITION FOR SPONGE RUBBER, AND WEATHERSTRIP
 SPONGE RUBBER AND IN-MOLD MOLDED SPONGE RUBBER
 MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can give a sponge improved in weather resistance, ozone resistance, thermal aging resistance, blooming resistance and flatting resistance by mixing a specified random copolymer rubber with a vulcanizing agent and a blowing agent.

SOLUTION: Ethylene in an amount of 55-90mol% is copolymerized with 45-10mol% 3-20C α -olefin and a branched polyene compound represented by the formula (wherein n is 1-5; R1 is a 1-5C alkyl; R2 and R3 are each H or a 1-5C

alkyl) at -50 to 100° C for 5min to 5hr under a pressure of 50kg/cm2



or below in the presence of a Ziegler catalyst in a hydrocarbon solvent to obtain a random copolymer rubber (A) having an iodine value of 8-30 and an intrinsic viscosity of 0.5-5dl/g (in decalin at 135° C). The component A of 100 pts.wt. is mixed with 0.1-10 pts.wt. vulcanizing agent (B), 0.1-20 pts.wt. vulcanization accelerator (C) and 0.5-30 pts.wt. blowing agent (D).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.2003

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of
application other than the
examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110054

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int. Cl. ⁶
C08J 9/06
C08F210/16
C08L 23/08
// B60R 13/06
(C08F210/16

識別記号
CEQ

F I
C08J 9/06
C08F210/16
C08L 23/08
B60R 13/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-264623

(22) 出願日 平成8年(1996)10月4日

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 川崎 雅昭
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 仲濱 秀斉
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 神田 拓
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スポンジゴム用組成物、並びにそれを用いたウェザーストリップスポンジゴムおよび型成形スポンジゴム

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明のスポンジゴム用組成物は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンと4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン等の分岐鎖状ポリエン化合物とからなるランダム共重合体ゴムと、加硫剤と、発泡剤とからなり、該共重合体ゴムは、エチレンと α -オレフィンとのモル比、ヨウ素価および極限粘度が特定の範囲にある。本発明のウェザーストリップスポンジゴムおよび型成形スポンジゴムは、このような組成物で形成されている。

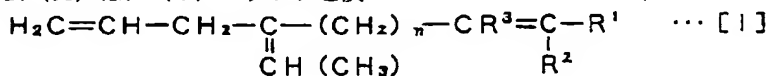
【効果】 上記スポンジゴム用組成物は、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、耐ブルーミング性および耐へたり性に優れたウェザーストリップスポンジゴムを、また低溫柔軟性に優れた型成形スポンジゴムを高速成形することができ、従来のEPDMの加硫温度よりも低い温度で加硫速度が速い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンと、下記一般式〔I〕で表わされる少なくとも一種の分岐鎖状ポリエン化合物とからなるランダム共重合体ゴム(A)、

加硫剤(B)、および発泡剤(C)を含有してなるゴム組成物であって、

該ランダム共重合体ゴム(A)は、(i)エチレンと炭



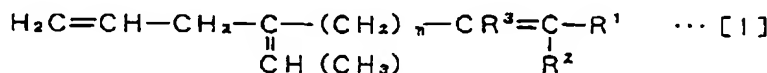
【式〔I〕中、nは1～5の整数であり、

R¹は炭素原子数1～5のアルキル基であり、

R²およびR³は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】。

【請求項2】エチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンと、下記一般式〔I〕で表わされる少なくとも一種の分岐鎖状ポリエン化合物とからなるランダム共重合体ゴム(A)、

加硫剤(B)、および発泡剤(C)を含有してなるゴム組成物で形成され、



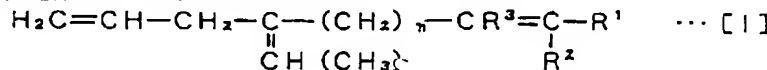
【式〔I〕中、nは1～5の整数であり、

R¹は炭素原子数1～5のアルキル基であり、

R²およびR³は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】。

【請求項3】エチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンと、下記一般式〔I〕で表わされる少なくとも一種の分岐鎖状ポリエン化合物とからなるランダム共重合体ゴム(A)、

加硫剤(B)、および発泡剤(C)を含有してなるゴム組成物で形成され、



【式〔I〕中、nは1～5の整数であり、

R¹は炭素原子数1～5のアルキル基であり、

R²およびR³は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、スポンジゴム用組成物、並びにそれを用いたウェザーストリップスポンジゴムおよび型成形スポンジに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】自動車には、車内外の防音性、防水性を賦与するため、ドア周り、トランクルーム周りに多くのスポンジゴムが使用されている。かかるスポンジゴムの基材としては、長期にわたり耐候性、耐オゾ

素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が55/45～90/10の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が8～30の範囲にあり、(iii)135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5 dl/g < $[\eta]$ < 5.0 dl/gで表わされる範囲にあることを特徴とするスポンジゴム用組成物；

【化1】

該ランダム共重合体ゴム(A)は、(i)エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が60/40～90/10の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が8～30の範囲にあり、(iii)135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0 dl/g < $[\eta]$ < 5.0 dl/gで表わされる範囲にあることを特徴とするウェザーストリップスポンジゴム；

【化2】

組成物で形成され、

該ランダム共重合体ゴム(A)は、(i)エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が55/45～85/15の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が8～30の範囲にあり、(iii)135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5 dl/g < $[\eta]$ < 2.0 dl/gで表わされる範囲にあることを特徴とする型成形スポンジゴム；

【化3】

ン性、耐熱老化性に優れていることが要求されるため、これらの特性に優れているエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム(以下、EPDMと称する場合がある)が広く一般に使用されている。

【0003】EPDMは、上記のような特性に優れているものの、ジエン系ゴムと比較して加硫速度が遅いため、製造現場にて生産性を上げるために加硫槽を長くして加硫時間を長くするか、あるいは加硫槽内の温度を上げて高温で加硫しなければならない。しかしながら、前者の場合には、加硫槽が大型化し設備費がかさむ上に、加硫槽の設置スペースを広く取らなければならないという問題がある。また、後者の場合には、多大な熱エネルギーが必要となり、運転費が高つくという問題がある。また、EPDMの加硫速度を上げるために加硫促進

剤を多量にEPDM配合物に配合すると、加硫促進剤が製品の表面に浮き出るといふ、いわゆるブルーミングの問題が生じる。

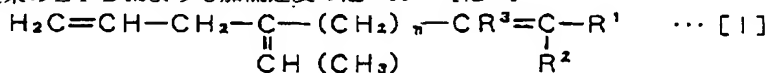
【0004】また、自動車部品の品質高性能化の要求が高まる中、スポンジゴムが長期にわたり「へたり」を生じないことが重要になってきている。しかしながら、現行のEPDMでは、満足できるほどの耐へたり性を得ることはできなかった。

【0005】ところで、上述したように、EPDMは、その優れた耐候性を活かして自動車部品に使用されているが、主要な自動車部品のうちドア等のシール用スポンジゴムは、コーナー部を金型内に注入または射出し、加硫する型成形法により作製している。このような型成形法では、効率よく生産を行なうために、短時間で加硫して成形時間を短くする必要がある。しかしながら、加硫時間を短くすることにより加硫が十分に行なわれな

いと、シール用スポンジゴムに不可欠なゴム弾性が乏しくなるといふ問題がある。従来のEPDMでは、架橋点となる非共役ジエン、たとえばジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等の反応性が小さいため、十分な加硫を短時間でなうことが困難である。

【0006】したがって、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性に優れるとともに、耐ブルーミング性、耐へたり性（耐圧縮永久歪性）に優れたウェザーストリップスポンジゴムを高速成形することができる、従来のEPDMの加硫温度より低い温度で加硫速度の速いウェザーストリップスポンジゴム用組成物およびそれを用いたウェザーストリップスポンジゴムの出現が従来より望まれている。

【0007】また、従来のEPDMよりも加硫速度の速



【0012】【式[1]中、nは1～5の整数であり、R¹は炭素原子数1～5のアルキル基であり、R²およびR³は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。】

本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムは、エチレンと、炭素原子数3～20のα-オレフィンと、前記一般式[1]で表わされる少なくとも一種の分岐鎖状ポリエン化合物とからなるランダム共重合体ゴム(A)、加硫剤(B)、および発泡剤(C)を含有してなるゴム組成物で形成され、該ランダム共重合体ゴム(A)は、

(i) エチレンと炭素原子数3～20のα-オレフィンとのモル比(エチレン/α-オレフィン)が60/40～90/10の範囲にあり、(ii) ヨウ素価が8～30の範囲にあり、(iii) 135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が1.0 dl/g < [η] < 5.0 dl/g で表わされる範囲にあることを特徴としている。

【0013】また、本発明に係る型成形スポンジゴム

い型成形スポンジゴム用組成物およびそれを用いた型成形スポンジゴムの出現が従来より望まれている。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性に優れるとともに、耐ブルーミング性、耐へたり性に優れたウェザーストリップスポンジゴムを高速成形することができる、従来のEPDMの加硫温度より低い温度で加硫速度の速いスポンジゴム用組成物およびそれを用いたウェザーストリップスポンジゴムを提供することを目的としている。

【0009】また、本発明は、従来のEPDMよりも加硫速度の速いスポンジゴム用組成物およびそれを用いた型成形スポンジゴムを提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明に係るスポンジゴム用組成物は、エチレンと、炭素原子数3～20のα-オレフィンと、下記一般式[1]で表わされる少なくとも一種の分岐鎖状ポリエン化合物とからなるランダム共重合体ゴム(A)、加硫剤(B)、および発泡剤(C)を含有してなるゴム組成物であって、該ランダム共重合体ゴム(A)は、(i) エチレンと炭素原子数3～20のα-オレフィンとのモル比(エチレン/α-オレフィン)が55/45～90/10の範囲にあり、(ii) ヨウ素価が8～30の範囲にあり、(iii) 135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5 dl/g < [η] < 5.0 dl/g で表わされる範囲にあることを特徴としている。

【0011】

【化4】

は、エチレンと、炭素原子数3～20のα-オレフィンと、前記一般式[1]で表わされる少なくとも一種の分岐鎖状ポリエン化合物とからなるランダム共重合体ゴム(A)、加硫剤(B)、および発泡剤(C)を含有してなるゴム組成物で形成され、該ランダム共重合体ゴム(A)は、(i) エチレンと炭素原子数3～20のα-オレフィンとのモル比(エチレン/α-オレフィン)が55/45～85/15の範囲にあり、(ii) ヨウ素価が8～30の範囲にあり、(iii) 135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5 dl/g < [η] < 2.0 dl/g で表わされる範囲にあることを特徴としている。

【0014】本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムおよび型成形スポンジゴムを形成する組成物は、本発明に係るスポンジゴム用組成物である。本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムおよび型成形スポンジゴムは、発泡加硫物である。

【0015】

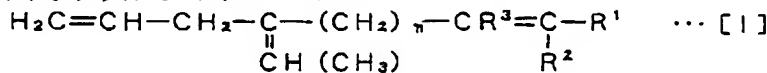
【発明の具体的説明】以下、本発明に係るスポンジゴム用組成物、並びにそれを用いたウェザーストリップスポンジゴムおよび型成形スポンジゴムについて具体的に説明する。

【0016】本発明に係るスポンジゴム用組成物は、特定のランダム共重合体ゴム(A)と加硫剤(B)と発泡剤(C)とを含有してなる。

ランダム共重合体ゴム(A)

本発明で用いられるエチレン系共重合体ゴム(A)は、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィンと、分岐鎖状ポリエン化合物とからなる。

【0017】このような炭素原子数3~20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチ



【0020】式[1]中、nは1~5の整数であり、R¹は炭素原子数1~5のアルキル基であり、R²およびR³は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。

【0021】炭素原子数1~5のアルキル基としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基などが挙げられる。

【0022】このような分岐鎖状ポリエン化合物(以下、分岐鎖状ポリエン化合物[1]ともいう)としては、具体的に下記(1)~(24)に例示するような化合物が挙げられる。中でも、(5)、(6)、(9)、(11)、(14)、(19)、(20)の分岐鎖状ポリエン化合物が好ましく用いられる。

- (1) 4-エチリデン-1,6-オクタジエン
- (2) 7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン
- (3) 7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン
- (4) 7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン
- (5) 6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン
- (6) 6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン
- (7) 4-エチリデン-1,6-デカジエン
- (8) 7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン
- (9) 7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン
- (10) 4-エチリデン-1,7-ノナジエン
- (11) 8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン(EMN)
- (12) 4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン
- (13) 8-メチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン

ル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく用いられる。

【0018】これらの α -オレフィンは、単独であるいは2種以上組合わせて用いることができる。また、分岐鎖状ポリエン化合物は、下記一般式[1]で表わされる。

【0019】

【化5】

- (14) 7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン
- (15) 7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-デカジエン
- (16) 7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン
- (17) 8-メチル-7-エチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン
- (18) 7,8-ジエチル-4-エチリデン-1,7-デカジエン
- (19) 9-メチル-4-エチリデン-1,8-デカジエン
- (20) 8,9-ジメチル-4-エチリデン-1,8-デカジエン
- (21) 10-メチル-4-エチリデン-1,9-ウンデカジエン
- (22) 9,10-ジメチル-4-エチリデン-1,9-ウンデカジエン
- (23) 11-メチル-4-エチリデン-1,10-ドデカジエン
- (24) 10,11-ジメチル-4-エチリデン-1,10-ドデカジエン

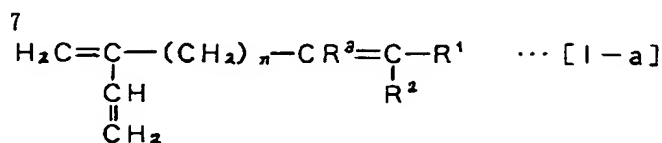
これらは、単独であるいは2種以上組合わせて用いることができる。

【0023】上記の分岐鎖状ポリエン化合物[1]は、トランス体およびシス体の混合物であってもよく、トランス体単独またはシス体単独であってもよい。このような分岐鎖状ポリエン化合物は、本願出願人の出願に係る特願平6-154952号明細書に記載の方法によって調製することができる。

【0024】すなわち、下記[1-a]で示される共役ジエンを有する化合物とエチレンとを、遷移金属化合物および有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下に反応させることにより製造することができる。

【0025】

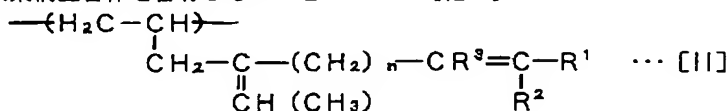
【化6】



【0026】(式 [I-a] 中、 n 、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ上述した一般式 [I] における n 、 R^1 、 R^2 および R^3 と同じである。)

本発明で用いられるランダム共重合体ゴム (A) は、上記のようなエチレン、 α -オレフィンおよび分岐鎖状ポリエン化合物それぞれの単量体から誘導される構成単位が、ランダムに配列して結合し、分岐鎖状ポリエン化合物に起因する分岐構造を有するとともに、主鎖は、実質的に線状構造となっている。

【0027】この共重合体ゴムが実質的に線状構造を有しており実質的にゲル状架橋重合体を含有しないこと



【0030】[式 [II] 中、 n 、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ上述した一般式 [I] における n 、 R^1 、 R^2 および R^3 と同じである。]

なお、分岐鎖状ポリエン化合物から誘導される構成単位が上記構造を有していることは、この共重合体の ^1C -NMR スペクトルを測定することによって確認することができる。

【0031】本発明に係るスポンジゴム用組成物に用いられるランダム共重合体ゴム (A) は、以下のような組成および特性を有する。

(i) スポンジゴム用組成物を構成するランダム共重合体ゴム (A) は、エチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が 55/45~90/10、好ましくは 60/40~85/15、さらに好ましくは 60/40~82/18 の範囲にある。

【0032】本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムに用いられる組成物を構成するランダム共重合体ゴム (A) は、エチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が 60/40~90/10、好ましくは 60/40~85/15、さらに好ましくは 60/40~80/20 の範囲にある。

【0033】エチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が上記のような範囲にあるランダム共重合体ゴム (A) を用いると、機械的強度に優れるとともに、低温柔軟性に優れたウェザーストリップスポンジゴムを提供することができる組成物が得られる。

【0034】また、本発明に係る型成形スポンジゴムに用いられる組成物を構成するランダム共重合体ゴム

は、この共重合体ゴムが有機溶媒に溶解し、不溶分を実質的に含まないことにより確認することができる。たとえば極限粘度 $[\eta]$ を測定する際に、この共重合体ゴムが 135℃ 中のデカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

【0028】また、このようなランダム共重合体ゴム (A) において、分岐鎖状ポリエン化合物から誘導される構成単位は、実質的に下記式 [II] で示される構造を有している。

【0029】

[化7]

(A) は、エチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が 55/45~85/15、好ましくは 60/40~85/15、さらに好ましくは 60/40~82/18 の範囲にある。

【0035】エチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとのモル比が、上記のような範囲にあるランダム共重合体ゴム (A) を用いると、機械的強度に優れるとともに、低温柔軟性に優れた型成形スポンジゴムを提供することができる組成物が得られる。

【0036】(ii) スポンジゴム用組成物を構成するランダム共重合体ゴム (A) は、ヨウ素価が 8~30、好ましくは 10~30 の範囲にある。本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムに用いられる組成物を構成するランダム共重合体ゴム (A) は、ヨウ素価が 8~30、好ましくは 10~30 の範囲にある。ヨウ素価が上記のような範囲にあるランダム共重合体ゴム (A) を用いると、ヨウ素価が上記のような範囲にあるランダム共重合体ゴム (A) を用いると、耐熱老化性に優れたウェザーストリップスポンジゴムを提供することができる、従来の加硫温度よりも低い温度で加硫速度の速い組成物が得られる。

【0037】また、本発明に係る型成形スポンジゴムに用いられる組成物を構成するランダム共重合体ゴム (A) も、ヨウ素価が 8~30、好ましくは 10~30 の範囲にある。ヨウ素価が上記のような範囲にあるランダム共重合体ゴム (A) を用いると、ヨウ素価が上記のような範囲にあるランダム共重合体ゴム (A) を用いると、低温柔軟性に優れた型成形スポンジゴムを提供することができる、加硫速度の速い組成物が得られる。

【0038】ポリエン成分が 4-エチリデン-8-メチル-

1,7-ノナジエン（以下、EMNと略する場合ある）であるEPDM（以下、EMN-EPDMと略する場合がある）と、ポリエン成分が5-エチリデン-2-ノルボルネン（以下、ENBと略する場合がある）であるEPDM（以下、ENB-EPDMと略する場合がある）とを同じヨウ素価で比較すると、EMN-EPDMの方が、加硫速度が2倍以上速い。

【0039】なお、ENB-EPDMは、そのポリエン含量を高くしても、ポリエン含量が4モル%を超えると、加硫速度の改善効果がなくなる。一方、EMN-EPDMは、そのポリエン含量が7モル%になるまでポリエン含量に比例して加硫速度を速めることができる。

【0040】また、ENB-EPDMは、加硫速度を速めるためにそのヨウ素価を増加させると、それに比例して低温柔軟性が悪化する。一方、EMN-EPDMは、そのヨウ素価に関係なく優れた低温柔軟性を有する。

【0041】(iii) スポンジゴム用組成物を構成するランダム共重合体ゴム(A)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、 $0.5 \text{ dl/g} < [\eta] < 5.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.8 \text{ dl/g} < [\eta] < 4.0 \text{ dl/g}$ で表わされる範囲にある。

【0042】本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムに用いられる組成物を構成するランダム共重合体ゴム(A)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $1.0 \text{ dl/g} < [\eta] < 5.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $2.0 \text{ dl/g} < [\eta] < 4.0 \text{ dl/g}$ で表わされる範囲にある。極限粘度 $[\eta]$ が上記のような範囲にあるランダム共重合体ゴム(A)を用いると、機械的強度に優れたウェザーストリップスポンジゴムを提供することができる、ロール加工性、押し出し成形等の成形性に優れた組成物が得られる。

【0043】また、本発明に係る型成形スポンジゴムに用いられる組成物を構成するランダム共重合体(A)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.5 \text{ dl/g} < [\eta] < 2.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.8 \text{ dl/g} < [\eta] < 1.6 \text{ dl/g}$ で表わされる範囲にある。極限粘度 $[\eta]$ が上記のような範囲にあるランダム共重合体ゴム(A)を用いると、機械的強度、低温柔軟性に優れた型成形スポンジゴムを提供することができる組成物が得られる。

【0044】上記のようなランダム共重合体ゴム(A)は、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィンと、上記一般式[1]で表わされる分岐鎖状ポリエン化合物とを、触媒の存在下に共重合させて得ることができる。

【0045】このような触媒としては、たとえばバナジウム(V)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)などの遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物（有機アルミニウムオキシ化合物）とからなるチーグラ一型触媒が使用できる。

【0046】本発明では、[a]可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒、あるいは[b]周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とからなる触媒が特に好ましく用いられる。

【0047】本発明では、上記のような触媒[a]（可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒）または触媒[b]（周期律表第IV族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とからなる触媒）の存在下に、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィンと、分岐鎖状ポリエン化合物とを、通常液相で共重合させる。

【0048】この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレン等の α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。このような炭化水素溶媒としては、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素およびそのハロゲン誘導体、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素およびそのハロゲン誘導体、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、およびクロロベンゼン等のハロゲン誘導体などが用いられる。

【0049】これら溶媒は組み合わせて用いてもよい。エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンと分岐鎖状ポリエン化合物との共重合は、バッチ法、あるいは連続法いずれの方法で行なってもよい。共重合を連続法で実施するに際しては、上記触媒は以下のような濃度で用いられる。

【0050】本発明において、上記触媒[a]、すなわち可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物の濃度は、通常、 $0.01 \sim 5$ ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは $0.05 \sim 3$ ミリモル/リットルである。この可溶性バナジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは1~7倍、さらに好ましくは1~5倍の濃度で供給されることが望ましい。

【0051】また、有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A1/V)で、2以上、好ましくは2~50、さらに好ましくは3~20の量で供給される。

【0052】可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物からなる触媒[a]は、通常、上述の炭化水素溶媒、および/または液状の炭素原子数3~20の α -オレフィンおよび分岐鎖状ポリエン化合物で希釈されて供給される。この際、可溶性バナジウム化合物は上述した濃度に希釈されることが望ましく、また有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度のたとえば50

倍以下の任意の濃度に調整して重合系内に供給されることが望ましい。

【0053】また、本発明においてメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物（イオン性イオン化化合物、イオン性化合物ともいう。）とからなる触媒〔b〕が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常、0.00005～0.1ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは0.0001～0.05ミリモル／リットルである。

【0054】また、有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するアルミニウム原子の比（A1／遷移金属）で、1～10000、好ましくは10～5000の量で供給される。

【0055】イオン化イオン性化合物の場合は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物／メタロセン化合物）で、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。

【0056】また、有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常、約0～5ミリモル／リットル（重合度積）、好ましくは約0～2ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。

【0057】本発明において、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒〔a〕の存在下に、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンと分岐鎖状ポリエン化合物とを共重合させる場合には、共重合反応は、通常、温度が-50℃～100℃、好ましくは-30℃～80℃、さらに好ましくは-20℃～60℃で、圧力が50kg/cm²以下、好ましくは20kg/cm²以下の条件下に行なわれる。ただし、圧力は0ではない。

【0058】また本発明において、メタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とからなる触媒〔b〕の存在下に、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンと分岐鎖状ポリエン化合物とを共重合させる場合には、共重合反応は、通常、温度が-20℃～150℃、好ましくは0℃～120℃、さらに好ましくは0℃～100℃で、圧力が80kg/cm²以下、好ましくは50kg/cm²以下の条件下に行なわれる。ただし、圧力は0ではない。

【0059】また反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常、5分～5時間、好ましくは10分～3時間である。

【0060】本発明では、エチレン、炭素原子数3～20の α -オレフィンおよび分岐鎖状ポリエン化合物は、上述した特定組成のランダム共重合体ゴムが得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0061】上記のようにしてエチレン、炭素原子数3～20の α -オレフィンおよび分岐鎖状ポリエン化合物を共重合させると、ランダム共重合体ゴムは通常これを含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され、ランダム共重合体ゴムが得られる。

【0062】ランダム共重合体ゴム（A）〔不飽和性エチレン系共重合体〕の上記のような調製方法は、本願出願人の出願に係る特願平7-69986号明細書に詳細に記載されている。

10 【0063】加硫剤（B）

本発明で用いられる加硫剤（B）としては、イオウ、イオウ化合物、有機過酸化物が挙げられる。

【0064】イオウとしては、具体的には、粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどが挙げられる。イオウ化合物としては、具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物などが挙げられる。また、加硫温度で活性イオウを放出して加硫するイオウ化合物、たとえばモルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなども使用することができる。

【0065】本発明においては、イオウないしイオウ化合物は、ランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の割合で用いられる。

【0066】また、加硫剤（B）としてイオウないしイオウ化合物を使用するときは、加硫促進剤を併用することが好ましい。加硫促進剤としては、具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン化合物；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物；2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、

ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物；亜鉛華などの化合物を挙げることができる。

【0067】本発明においては、加硫促進剤は、ランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.2～10重量部の割合で用いられる。

【0068】有機過酸化物としては、通常ゴムの過酸化物加硫に使用される化合物であればよい。たとえば、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、t-ブチルヒドロパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、 α , α' -ビス（t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル）ベンゼンなどが挙げられる。なかでも、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールが好ましく用いられる。これらの有機過酸化物は、1種または2種以上組合わせて用いられる。

【0069】本発明においては、有機過酸化物は、ランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、0.1～15重量部、好ましくは0.5～8重量部の割合で使用されるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0070】加硫剤（B）として有機過酸化物を使用するときは、加硫助剤を併用することが好ましい。加硫助剤としては、具体的には、イオウ；p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物；その他マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような加硫助剤は、ランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して3～20重量部の割合で用いられる。

【0071】発泡剤（C）

本発明で用いられる発泡剤（C）としては、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジ

カルボキシレート、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホンヒドラジド、カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホンアジド、p-トルエンホルマニルアジドなどが挙げられる。

【0072】本発明においては、発泡剤（C）は、ランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して0.5～30重量部、好ましくは1～15重量部の割合で用いられる。

【0073】また、必要に応じて、発泡助剤を使用してもよい。

その他の成分

本発明に係るスポンジゴム用組成物中に、上記のランダム共重合体ゴム（A）、加硫剤（B）および発泡剤

（C）に加えて、上述したように加硫促進剤、加硫助剤、発泡助剤を配合することができるが、そのほかに充填剤、軟化剤ないし可塑剤、老化防止剤、加工助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、増粘剤およびその他のゴム用配合剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0074】上記の充填剤には、補強性のある充填剤と補強性のない充填剤とがある。補強性のある充填剤は、加硫ゴムの引張り強さ、引裂き強さ、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このような充填剤としては、具体的には、シランカップリング剤などによる表面処理が施されていてもよいカーボンブラック、シリカ、活性炭炭酸カルシウム、微粉タルクなどが挙げられる。本発明においては、通常ゴムに使用されるカーボンブラックならば、その種類は問わず、全て用いることができる。

【0075】また、補強性のない充填剤は、物性にあまり影響を与えることなく、ゴム製品の硬さを高めたり、コストを引き下げることなどを目的として使用される。このような充填剤としては、具体的には、タルク、クレイ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

【0076】本発明においては、充填剤は、ランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、20～200重量部、好ましくは50～150重量部の割合で用いられる。

【0077】上記の可塑剤（軟化剤でもある）としては、通常ゴムに使用される可塑剤が用いられる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン、コールタール、ヒマシ油、アマニ油、サブ、密ロウ、バルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリル酸亜鉛、アタクチックポリプロピレン、クマロインデン樹脂などが挙げられる。中でも、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。このプロセスオイルは、ランダム共重合体ゴム（A）100重量部に

対して10~120重量部、好ましくは40~120重量部の割合で用いられる。

【0078】また、本発明に係るスポンジゴム用組成物を構成するゴム成分として上記ランダム共重合体ゴム(A)のほか、他の種類のゴムまたは他のEPDMを、本発明の目的を損なわない範囲で、混合して用いてもよい。

【0079】組成物の調製

本発明に係るスポンジゴム用組成物は、たとえば次のような方法で調製することができる。

【0080】すなわち、本発明に係るスポンジゴム用組成物は、パンバリーミキサーのようなミキサー類によりランダム共重合体ゴム(A)、必要に応じて充填剤、軟化剤ないし可塑剤などの添加剤を、80~170℃の温度で約3~10分間混練した後、オープンロールのようなロール類を使用して、加硫剤(B)、発泡剤(C)、必要に応じて脱泡剤、加硫促進剤または加硫助剤を追加混合し、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。このようにして得られるゴム組成物は、リボン状またはシート状のゴム配合物である。

【0081】スポンジゴム

本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムおよび型成形スポンジゴムは、それぞれ上述した特定のランダム共重合体ゴム(A)を含有する組成物の発泡加硫物である。本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムおよび型成形スポンジゴムは、上記のようにして得られたゴム配合物を押出成形機などによって成形し、次いで、加硫槽内に導入し、熱空気、流動床、溶融塩槽またはマイクロ波等の手段によって加熱することにより、加硫および発泡を行なって調製することができる。

【0082】

【発明の効果】本発明で用いられるエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンと上述した分岐鎖状ポリエン化合物とからなるランダム共重合体ゴム(A)は、エチレンと α -オレフィンとのモル比、ヨウ素価および極限粘度 $[\eta]$ が特定の範囲にあるので、低温柔軟性に優れた加硫ゴムを提供することができ、しかも、従来のEPDMよりも加硫速度が速い。したがって、このランダム共重合体ゴム(A)を加硫するに際して加硫促進剤の使用量を、従来のEPDMの場合と比較して、かなり減らすことができる。また、このランダム共重合体ゴム(A)は、耐候性、耐オゾン性および耐熱老化性等の特性に優れている。

【0083】本発明に係るスポンジゴム用組成物は、上記ランダム共重合体ゴム(A)と、加硫剤(B)と、発泡剤(C)とを含有してなるので、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性に優れるとともに、耐ブルーミング性、耐へたり性(耐圧縮永久歪性)に優れたウェザーストリップスポンジゴムを高速成形することができるし、また

低温柔軟性に優れた型成形スポンジゴムを高速成形することができる。本発明に係るスポンジゴム用組成物は、従来のEPDMの加硫温度よりも低い温度で加硫速度が速く高速成形することができる。

【0084】本発明に係るウェザーストリップスポンジゴムは、上記ランダム共重合体ゴム(A)と、加硫剤(B)と、発泡剤(C)とを含有してなる組成物で形成されているので、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性に優れるとともに、耐ブルーミング性、耐へたり性(耐圧縮永久歪性)に優れている。

【0085】また、本発明に係る型成形スポンジゴムは、上記ランダム共重合体ゴム(A)と、加硫剤(B)と、発泡剤(C)とを含有してなる組成物で形成されているので、低温柔軟性に優れている。

【0086】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0087】なお、実施例および比較例におけるエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体ゴムおよび加硫ゴムの評価試験方法は、以下のとおりである。

【0088】[1] 未加硫ゴムの物性試験

上記ゴム配合物の最適加硫時間は、JIS K 6300に準拠して、日本合成ゴム(株)製のキュラストメーター(CURELAST METER)3型を用いて、トルクの最大値と最小値との差の90%に達するまでの時間(t_90 、[分])とした。このときのトルク変化時のゴム配合物の温度は160℃であった。

【0089】[2] 引張試験

引張破断点応力T、および引張破断点伸びE、は、JIS K 6301に準拠して求めた。

【0090】[3] 表面粗度

スポンジゴムの表面粗度は、触針式表面粗さ測定器を用いて、スポンジゴムの上面の凹凸を数値化して表わした。実際には、上記のようにして得られたチューブ状スポンジゴムを長さ50mmに切断し、抜き取り部分のうちで最高から10番目までの凸部分の高さの総和(h_1)から、最低から10番目までの凹部分の高さの総和(h_2)を差引いた値($h_1 - h_2$)を10で除して算出した値を、スポンジゴムの表面粗度とした。

【0091】[4] 圧縮永久歪試験

圧縮永久歪(CS)は、チューブ状スポンジゴムを長さ30mmに切断してスポンジゴム圧縮永久歪測定金型に入れ、スポンジゴムのチューブの高さ、すなわちチューブの径に対して50%圧縮し、次いで、金型ごと70℃で100時間ギヤーオープン中で熱処理した後、膨張ゴムの物理試験方法(SRIS-0101)に準拠して求めた。

【0092】また、実施例および比較例で用いたランダム共重合体ゴムは、第1表に示す通りである。

【0093】

【表 1】

第1表

ランダム共重合体 ゴム	α -olefin	ポリエン	Isoprene/ α -olefin (mol比)	ヨウ素価	$[\eta]$ (dl/g)
共重合体 (1)	ブテン	EMN	70/30	22	2.2
共重合体 (2)	ブテン	EMN	68/32	12	2.2
共重合体 (3)	ブテン	EMN	70/30	22	2.8
共重合体 (4)	1-ブテン	EMN	72/28	18	2.6
共重合体 (5)	ブテン	EMN	70/30	17	1.0
共重合体 (6)	1-ブテン	EMN	74/26	18	1.3
共重合体 (7)	ブテン	ENB	71/29	23	2.1
共重合体 (8)	ブテン	ENB	70/30	12	2.2
共重合体 (9)	ブテン	ENB	72/28	22	1.0

(注) EMN: 4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン

ENB: 5-エチリデン-2-ノルボルネン

【0094】【ウェザーストリップスポンジゴム用組成物等についての実施例および比較例】

【0095】

【実施例1】共重合体(1) 100重量部と、亜鉛華5重量部と、ステアリン酸2重量部と、SRFカーボンブラック90重量部と、パラフィン系プロセスオイル60重量部と、ポリエチレングリコール1重量部とを、容量 30 1.7リットルのバンバリーミキサー〔(株)神戸製鋼所製〕で6分間混練した。

【0096】このようにして得られた混練物に、イオウ(加硫剤) 1.5重量部、2-メルカプトベンゾチアゾール(加硫促進剤) 0.8重量部、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール(加硫促進剤) 1.2重量部、ジンク-ジ-n-ブチルジチオカルバメート(加硫促進剤) 2.0重量部、2-メルカプトイミダゾリン(加硫促進剤) 1.0重量部、p,p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドライド(発泡剤) 3.5重量部および脱泡剤 40 5.0重量部を加えて14インチオープンロール(前ロールおよび後ロールの温度40℃)で混練し、ゴム配合物を調製した。

【0097】次いで、このゴム配合物を、チューブ状ダイス(内径10mm、肉厚1mm)を装着した50mm押出機を用いてダイス温度80℃、シリンダー温度60℃の条件で押出してチューブ状に成形した。この成形体を220℃の熱空気加硫槽中で6分間加硫を行なってスポンジゴムを得た。

【0098】結果を第2表に示す。

【0099】

【実施例2, 3, 4】実施例1において、共重合体(1)の代わりに第1表に示した共重合体(2)、(3)、(4)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

【0100】結果を第2表に示す。

【0101】

【比較例1, 2】実施例1において、共重合体(1)の代わりに第1表に示した共重合体(7)、(8)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

【0102】結果を第2表に示す。

【0103】

【表2】

第2表

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
共重合体の種類	共重合 体(1)	共重合 体(2)	共重合 体(3)	共重合 体(4)	共重合 体(7)	共重合 体(8)
未加硫ゴムの物性 $t_{90}(160^{\circ}\text{C})$ [分]	6.5	9.5	6.2	7.0	12	17
スポンジゴムの物性						
比重 [g/cm ³]	0.55	0.48	0.65	0.52	0.45	0.47
表面粗度 [μm]	7	8	5	7	9	11
T_B [kg/cm ²]	27	23	35	25	20	21
E_B [%]	280	340	330	300	290	300
CS [%]	18	19	15	17	25	29

【0104】第2表より、次のことが判る。実施例1～4においては、ゴム配合物の加硫速度が速く、得られたスポンジゴムは、熱老化後の圧縮永久歪（CS）が小さい。また、スポンジゴム表面の加硫が速く進行するため、スポンジゴム表面が平滑である。

【0105】比較例1および2では、用いられている共重合体のジエン成分がエチリデンノルボルネンであるため、実施例1～4のような速い加硫速度が得られず、圧縮永久歪、表面粗度が大きくなっている。

【0106】

【実施例5】実施例1において、加硫時間を3.5分に30した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0107】結果を第3表に示す。

【0108】

【実施例6】実施例1において、加硫温度を190℃にした以外は、実施例1と同様に行なった。

【0109】結果を第3表に示す。

【0110】

【比較例3】実施例5において、共重合体（1）の代わりに第1表に示した共重合体（7）を用いた以外は、実施例5と同様に行なった。

【0111】結果を第3表に示す。

【0112】

【比較例4】実施例6において、共重合体（1）の代わりに第1表に示した共重合体（7）を用いた以外は、実施例6と同様に行なった。

【0113】結果を第3表に示す。

【0114】

【実施例7】実施例1において、イオウ（加硫剤）0.8重量部、2-メルカプトベンゾチアゾール（加硫促進剤）0.4重量部、2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール（加硫促進剤）0.4重量部、ジンク-ジ-n-ブチルジチオカルバメート（加硫促進剤）1.0重量部、2-メルカプトイミダゾリン（加硫促進剤）0.5重量部という配合に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0115】結果を第3表に示す。

【0116】

【比較例5】比較例1において、イオウ（加硫剤）1.5重量部、2-メルカプトベンゾチアゾール（加硫促進剤）0.5重量部、2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール（加硫促進剤）0.5重量部、ジンク-ジ-n-ブチルジチオカルバメート（加硫促進剤）2.0重量部、2-メルカプトイミダゾリン（加硫促進剤）1.0重量部という配合に変更した以外は、比較例1と同様に行なった。

【0117】結果を第3表に示す。なお、実施例7および比較例5のスポンジゴムについては、耐ブルーミング性を次のようにして評価した。

【0118】すなわち、スポンジゴムのオゾン濃度50ppm、温度40℃の条件で48時間暴露してスポンジゴム表面のブルーミングの状態を肉眼で観察して評価した。この結果を第3表に示す。

【0119】

【表3】

第3表

	実 施 例			比 較 例		
	5	6	7	3	4	5
共重合体の種類	共重合 体(1)	共重合 体(1)	共重合 体(1)	共重合 体(7)	共重合 体(7)	共重合 体(7)
スポンジゴムの物性						
比重 [g/cm ³]	0.54	0.56	0.50	0.46	0.54	0.44
表面粗度 [μm]	7	8	10	10	13	10
T _a [kg/cm ²]	28	31	24	19	20	22
E _a [%]	300	320	280	410	380	300
CS [%]	23	22	25	45	40	26
ブルーミングの有無 状態	-	-	なし	-	-	あり

【0120】第3表より、次のことが判る。実施例5、6は、実施例1よりも加硫条件が厳しくなっているが、実施例5、6と同一条件で成形した比較例3、4では、耐へたり性が著しく悪化している。すなわち、比較例3、4における圧縮永久歪（CS）が、実施例5、6と比較してかなり大きい。

【0121】また、実施例7は、比較例5に対して加硫剤、加硫促進剤の配合量を少なくしているが、スポンジゴムの物性を損なわずに、耐ブルーミング性が改良されている。

【0122】〔型成形スポンジゴム用組成物等について 30の実施例および比較例〕

【0123】

【実施例8】共重合体（5）100重量部と、亜鉛華5重量部と、ステアリン酸2重量部と、SRFカーボンブラック60重量部と、FEFカーボンブラック30重量部と、パラフィン系オイル60重量部と、酸化カルシウム2重量部とを、容量4.3リットルのパンバリーミキサー〔（株）神戸製鋼所製〕で5分間混練した。

【0124】このようにして得られた混練物に、イオウ（加硫剤）1.0重量部、2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール2.5重量部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛1.0重量部、テトラエチルチウラムジスルフィド0.5重量部、エチレンチオ尿素0.5重量部、アゾジカルボンアミド（発泡剤）7.0重量部および尿素系発泡助剤2.0重量部を加えて8インチミキシングロール（前ロールおよび後ロールの温度50℃）で混練してゴム配合物を得た。

【0125】次に、得られたゴム配合物について、JISK 6300に準拠して、日本合成ゴム（株）製のキュラストメーター3型を用いて、トルクの最大値と最小

値との差の90%に達するまでの時間（ t_{90} 、[分]）を求め、これを加硫速度とした。このときのトルク変化の測定時におけるゴム配合物の温度は180℃であった。 t_{90} が短時間程、加硫速度が速い。

【0126】また、上記のようにして得られたゴム配合物を射出成形加硫機を用いて、180℃で2分、4分と加硫時間を変えて内径11mm、外径15mm、長さ25cmのチューブ状の加硫スポンジゴムを得た。これらのスポンジゴムについて吸水率、圧縮永久歪、比重を測定した。圧縮永久歪は、JISK 6301に準じて、スポンジゴムを70℃で100時間熱老化させた後測定した。

【0127】結果を第4表に示す。

【0128】

【実施例9】実施例8において、共重合体（5）の代わりに第1表に示した共重合体（6）を用いた以外は、実施例8と同様に行なった。

【0129】結果を第4表に示す。

【0130】

【比較例6】実施例8において、共重合体（5）の代わりに第1表に示した共重合体（9）を用いた以外は、実施例8と同様に行なった。

【0131】結果を第4表に示す。

【0132】

【表4】

23
第4表

24

	実施例8	実施例9	比較例6
共重合体の種類	共重合体 (5)	共重合体 (6)	共重合体 (9)
未加硫ゴムの物性 t ₉₀ (180℃) [分]	1.9	2.0	2.7
スポンジゴムの物性			
比重 [g/cm ³]	0.64	0.58	0.60
吸水率 [%]	12	15	22
CS [%]			
加硫時間 2分	32	28	50
4分	23	21	37

【0133】第4表より、次のことが判る。実施例8、9の圧縮永久歪（CS）と比較例6の圧縮永久歪をそれぞれ比較すると、実施例8、9の方が同一加硫条件で圧縮永久歪が小さく、耐圧縮永久歪性に優れている。

【0134】また、実施例8、9の加硫速度と比較例6の加硫速度をそれぞれ比較すると、実施例8、9の方が加硫速度が速い。したがって、実施例8、9で用いられている共重合体ゴム配合物は、加硫時間を短かくしても、比較例6で得られたスポンジゴム物性と同等以上のスポンジゴム物性を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C08F 236:22)

識別記号

F I

(72) 発明者 東 條 哲 夫
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.